

荧光法测定临界胶束浓度 ——十二烷基苯磺酸钠激基缔合物荧光测定

沈兴海 王文清^①

(北京大学技术物理系,100871)

夏玉宇 郭荣芬

(中国人民大学分析测试中心,北京,100872)

利用十二烷基苯磺酸钠(SDBS)在水溶液中形成激基缔合物荧光性质来测定其临界胶束浓度(C_{CM})。室温下,当SDBS浓度低于 C_{CM} 值时,激基缔合物荧光强度与单体荧光强度之比(I_e/I_m)和SDBS浓度成正比;浓度大于 C_{CM} 后,由于胶束的形成, I_e/I_m 与浓度之间呈复杂的变化关系,从而使 I_e/I_m -浓度曲线出现明显的转折。对应此转折点的SDBS浓度即为其临界胶束浓度。

关键词 激基缔合物 临界胶束浓度 荧光强度

分子间激基缔合物的形成可用于研究胶束的性质^[1]。常用的荧光探针是芘(pyrene)。激基缔合物的形成和衰变,其时间范围大致在几十至几百纳秒,而胶束的稳定时间通常有几十毫秒^[2]。因此,由激基缔合物的形成来研究“长寿命”的胶束是十分合适的。但芘的激发态与基态缔合一起后,形成较大的分子,使胶束易变形^[2]。本文则是由带芳环的表面活性剂本身的激基缔合物的形成来研究胶束性质,不存在胶束变形问题。此外,外加入的芘的浓度通常很低,其激基缔合物的强度较小,一般为一无振动结构的宽峰。而带芳环的表面活性剂浓度较高,使其激基缔合物的强度较大,一般为类似单体荧光的尖峰。因而本文提出的方法准确度较高。

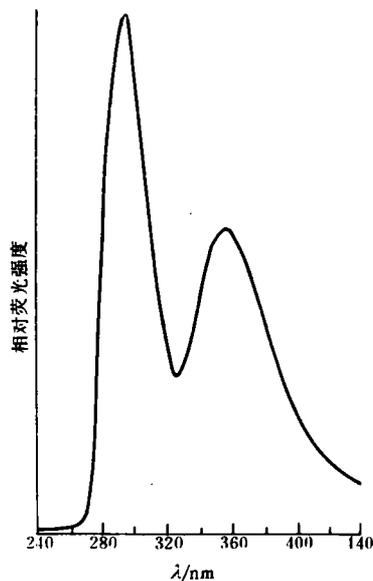


图1 1.20×10^{-3} mol/L SDBS 水溶液的荧光光谱

1 实验部分

1.1 试剂

SDBS 为北京化工厂 AR 试剂;芘为 Aldrich 公司产品;所用水为去离子水,经检测无荧光杂质。

^① 通讯联系人

1.2 仪器和试验条件

HITACHI 850 型荧光光谱仪。入射及发射单色器狭缝均为 5nm, 光谱扫描速率为 200 nm/min。SDBS 的激发波长为 235nm, 苾为 335nm。实验温度约为 22℃。

2 结果与讨论

系统地测定了 $0-2 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 浓度范围内 SDBS 水溶液的荧光光谱, 如图 1 所示。图中 $\lambda = 292 \text{nm}$ 处为单体峰, 而 $\lambda = 355 \text{nm}$ 处则是激基缔合物峰^[2], 两峰高之比即为 I_e/I_m 。 I_e/I_m 随 SDBS 浓度变化的曲线如图 2(a) 所示。由图 2(a) 知, 浓度低于 $1.20 \times 10^{-3} \text{mol/L}$ 时, 曲线为一直线段, 而浓度高于此值后, 曲线呈不规则状。

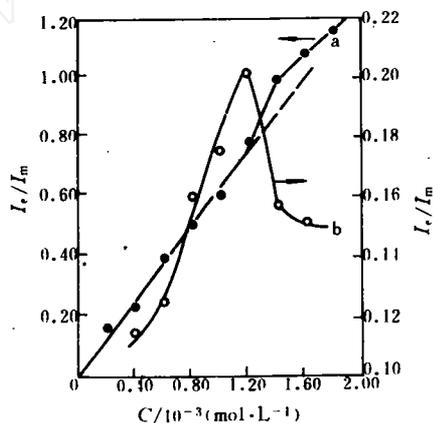


图 2 I_e/I_m 值随 SDBS 浓度变化曲线

a—SDBS 水溶液; b—苾(10^{-6}mol/L)

单体分子和激基缔合物的形成、荧光发射和衰变情况列于表 1。

表 1 荧光分子及其激基缔合物的荧光发射和衰变

| 过程 | 含义 | 速率常数 |
|----------------------------------|------------|----------|
| $M^* \rightarrow M + h\nu_m$ | 单体荧光 | k_{fm} |
| $M^* \rightarrow M$ | M^* 的自猝灭 | k_{im} |
| $M^* + M \rightarrow E^*$ | 激基缔合物形成 | $k_e C$ |
| $E^* \rightarrow M + M + h\nu_e$ | 激基缔合物荧光 | k_{fe} |
| $E^* \rightarrow M + M$ | 激基缔合物自猝灭 | k_{ie} |
| $E^* \rightarrow M^* + M$ | 激基缔合物解离 | k_d |

注: M—基态; M^* —激发态; E^* —激基缔合物

Birks 等^[3]在研究上述过程时, 得出了单体荧光量子产率 I_M 和激发态量子产率 I_E :

$$I_M = \frac{k_{fm}/(k_{fm} + k_{im})}{1 + \frac{C_h}{C}} \quad (1)$$

$$I_E = \frac{k_{fe}/(k_{fe} + k_{ie})}{1 + \frac{C_h}{C}} \quad (2)$$

式(1)、(2)中 C 为荧光分子浓度, C_h 为半值浓度

$$C_h = \frac{(k_{fm} + k_{im})(k_{fe} + k_{ie} + k_d)}{k_e(k_{fe} + k_{ie})} \quad (3)$$

由于荧光强度与量子产率成正比, 故由式(1)、(2)可得

$$I_e/I_m = I_E/I_M = \frac{k_{fe} k_e}{k_{fm}(k_{fe} + k_{ie} + k_d)} \cdot C \quad (4)$$

当温度较低时, $k_d \approx 0, k_{ie} \approx 0$ ^[5], 此时式(4)可简化成

$$I_e/I_m = (k_e/k_{fm})C \quad (5)$$

图 2(a) 直线段正好与上式吻合。

当 SDBS 浓度超过 C_{CM} 而形成胶束以后, 胶束部分和非胶束部分均有单体荧光和激基缔合物荧光。考察表 1 各参数可发现, 胶束和非胶束部分的 $k_{fm}, k_{im}, k_{fe}, k_{ie}$ 和 k_d 应为同一参数, 但 k_e 则不同。温度较低时, 激基缔合物的形成是扩散控制过程^[4], 而且带芳环的平面分子之间呈夹层或“三明治”构型(Sandwich Configuration)时, π 轨道的相互作用才能出现^[2]。这样, 胶束中分子因规则地聚集, 而较难取得上述取向。聚集在一起的 SDBS 分子的碳氢链之间和磺酸钠极性头之间的排斥作用导致的立体禁阻也较大。因此, 胶束部分的 k_e 值(设为 k_{e2}) 小于非胶束部分的 k_e 值(设为 k_{e1}), 从而影响 C_h, I_E 和 I_M 值。由此可见, 胶束形成后, I_E 和 I_M 均由两部分组成, 其表达式为

$$I_M = \frac{k_{fm}/(k_{fm} + k_{im})}{1 + \frac{C_{CM}}{C_{h1}}} + \frac{k_{fm}/(k_{fm} + k_{im})}{1 + \frac{C - C_{CM}}{C_{h2}}} \quad (6)$$

$$I_E = \frac{k_{fe}/(k_{fe} + k_{ie})}{1 + \frac{C_{h1}}{C_{CM}}} + \frac{k_{fe}/(k_{fe} + k_{ie})}{1 + \frac{C_{h2}}{C - C_{CM}}} \quad (7)$$

其中 C_{h1} 和 C_{h2} 分别为非胶束部分和胶束部分的 C_h 值。由式(6)、(7)可得

$$I_e/I_m = I_E/I_M = \left[\frac{k_{fe}(k_{fm} + k_{im})}{k_{fm}(k_{fe} + k_{ie})} \right] \left[\frac{C_{CM}(C - C_{CM} + C_{h2}) + (C - C_{CM})(C_{CM} + C_{h1})}{C_{h1}(C - C_{CM} + C_{h2}) + C_{h2}(C_{CM} + C_{h1})} \right] \quad (8)$$

由式(8)可知, 胶束形成以后, I_e/I_m 值和浓度之间具有较复杂的关系, 从而使 I_e/I_m -浓度曲线出现明显的转折, 与此相应的 SDBS 浓度显然就是其临界胶束浓度 C_{CM} 。由图 2(a), SDBS 的

C_{CM} 值约为 $1.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 。

为验证上述方法的可靠性,我们根据芘的激基缔合物的形成来确定 SDBS 的 C_{CM} 值。在不同浓度的 SDBS 水溶液中分别加入 10^{-6} mol/L 的芘,测定其荧光光谱,如图 3 所示。

图 3 中,470nm 附近的宽峰,即为芘的激基缔合物荧光峰,其强度 I_e 和单体荧光强度 I_m (以 393nm 处峰高计)的比值 I_e/I_m 随 SDBS 浓度的变化曲线如图 2(b)所示。水溶液中表面活性剂的长烷基链在胶束形成前呈绕曲状,从而提供一定的疏水环境,使芘局部浓度增大而导致激基缔合物的形成。表面活性剂的浓度越大,越有利于其形成,故 I_e/I_m 上升。胶束形成后,大部分芘溶于强疏水性内核中。如胶束部分的单体 SDBS 浓度以 10^{-4} mol/L 量级计(即刚过 C_{CM} 时),SDBS 的聚集数以几百计,则芘的分子数也至多只有胶束数的几倍,即平均每

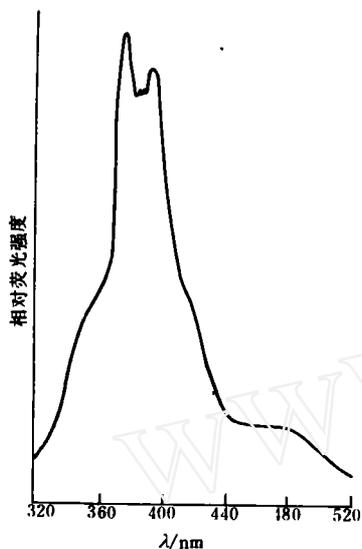


图 3 SDBS 水溶液 ($1.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) 中芘的荧光光谱

个胶束内核中至多只有数个芘分子。因此激发态芘取得合适取向而形成激基缔合物的几率明显减小,从而导致 I_e/I_m 值下降。故图 2(b)曲线出现转折,此转折点处的 SDBS 浓度 $1.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 即为 C_{CM} 值。可见上述两种方法得出的结果是一致的。

Kalyanasundaram 等^[5]认为芘单体荧光光谱中,383nm 处峰高 I_{383} 与 373nm 处峰高 I_{373} 之比能够特征地反映芘所处环境的极性,极性越小,比值越大。如水中的比值为 0.68,烷烃中为 1.70。因此可推知,表面活性剂浓度低于 C_{CM} 值时,芘所处环境极性较大,比值较小;胶束形成后,芘进入极性较小的内核中,比值将明显增大。作 I_{383}/I_{373} -浓度曲线,如图 4 所示。由图 4 知, $1.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ 处为突变点,其值即为 C_{CM} ,也与上文得到的 C_{CM} 值吻合。

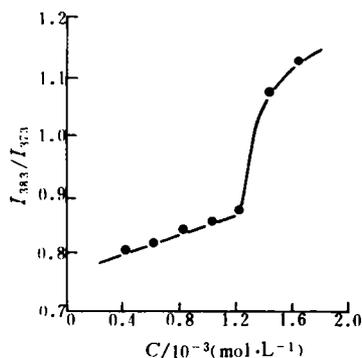


图 4 芘的 I_{383}/I_{373} 值随 SDBS 浓度变化曲线

参考文献

- 1 Khuanga W, Selinger B K, McDonald R. Study of Cationic Surfactants Using Pyrene as Fluorescence Probe. Aust. J. Chem., 1976. 29:1.
- 2 Aoudia M, Rodgers M A J, Wade W H. Temperature Dependence of Excimer Formation and Excimer Fluorescence Polarization in Micellar Dispersion; Surfactants as Intrinsic Probes. J. Phys. Chem., 1984. 88:5008.
- 3 Birks J B, Dyson D J, Munro I H. Excimer Fluorescence 2. Lifetime Studies of Pyrene Solutions. Proc. Roy. Soc. A, 1963. 275:575.

- 4 Birks J B, Lumb M D, Munro I H. Excimer Fluorescence 5. Influence of Solvent Viscosity and Temperature. Proc. Roy. Soc. A, 1964. 280:289.
- 5 Kalyanasundaram K, Thomas J K. Environmental Effects on Vibronic Band Intensities in Pyrene Monomer Fluorescence and Their Application in Studies of Micellar Systems. J. Amer. Chem. Soc., 1977. 99(7):2039.

(收稿日期 1993年4月30日)

FLUORESCENCE METHOD OF DETERMINING CRITICAL MICELLAR CONCENTRATION — INVESTIGATION ON THE EXCIMER OF SODIUM DODECYL BENZENESULFONATE

Shen Kinghai Wang Wenqing

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing 100871)

Xia Yuyu Guo Rongfen

(Analysis Center, the People's University of China, Beijing 100872)

(Received Apr. 30, 1993)

ABSTRACT

The fluorescence emission from the excimer of sodium dodecyl benzenesulfonate (SDBS) in aqueous solutions was observed to depend on its concentration and the formation of the micelles. It was found that the ratio of fluorescence intensity of excimer to that of monomer of SDBS, is directly proportional to its concentration below critical micellar concentration (C_{CM}). After the formation of micelles, however, the ratio has very complex relationship with the concentration of SDBS. Therefore, the curve of the ratio versus the concentration exhibits a turning point, which corresponds to C_{CM} . In order to confirm the above method, C_{CM} was also obtained from the excimer formation of pyrene in aqueous solutions of SDBS or from the ratio of fluorescence intensity at 383 nm to that at 373 nm in the fluorescence spectroscopy of pyrene. The results showed that the same value of C_{CM} of SDBS, i. e., $1.20 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$ (22°C) can be obtained from the three methods.

Keywords Excimer Critical micellar concentration Fluorescence intensity